



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01D 71/02, C04B 38/00, 41/50, B01D 69/10</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/17378</b>
		(43) Date de publication internationale: 30 avril 1998 (30.04.98)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01861

(22) Date de dépôt international: 17 octobre 1997 (17.10.97)

(30) Données relatives à la priorité:  
96/12734 21 octobre 1996 (21.10.96) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ORELIS  
[FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): THORAVALL, Valérie  
[FR/FR]; Le Replat, F-69480 Morance (FR).(74) Mandataire: DELENNE, Marc; Rhodia Services, Direction de  
la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408  
Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: INORGANIC NANOFILTRATION MEMBRANE AND ITS APPLICATION IN THE SUGAR INDUSTRY

(54) Titre: MEMBRANE INORGANIQUE DE NANOFILTRATION ET SON APPLICATION DANS L'INDUSTRIE SUCRIERE

## (57) Abstract

The invention concerns an inorganic nanofiltration membrane with a detachment threshold between 100 and 2000 daltons and comprising: a multi-channel ceramic monolith support consisting of a mixture of  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$ , a microfiltration membrane separating layer, an ultrafiltration membrane separating layer, preferably consisting of  $ZrO_2$ , a nanofiltration membrane separating layer, preferably consisting of  $ZrO_2$ , and obtained by a sol-gel type method. This inorganic nanofiltration membrane is designed for use in the sugar industry, more particularly for treating saline effluents derived from the regeneration of ion exchanging resins used in the refining of cane sugar.

## (57) Abrégé

L'invention concerne une membrane inorganique de nanofiltration présentant un seuil de coupure compris entre 100 et 2000 daltons et comportant: un support monolithe céramique multicanal composé d'un mélange d' $Al_2O_3$  et de  $TiO_2$ ; une couche séparatrice membranaire de microfiltration; une couche séparatrice membranaire d'ultrafiltration, de préférence constituée de  $ZrO_2$ ; une couche séparatrice membranaire de nanofiltration, de préférence constituée de  $ZrO_2$  et obtenue par un procédé de type sol-gel. Cette membrane inorganique de nanofiltration est destinée à être utilisée dans l'industrie sucrière, plus particulièrement pour le traitement des effluents salins issus de la régénération des résines échangeuses d'ions employées dans le raffinage du sucre de canne.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**MEMBRANE INORGANIQUE DE NANOFILTRATION  
ET  
SON APPLICATION DANS L'INDUSTRIE SUCRIERE**

5

La présente invention concerne une membrane inorganique de nanofiltration utilisable notamment dans l'industrie sucrière, en particulier dans le raffinage du sucre de canne.

10 Les membranes sont connues depuis de nombreuses années pour leurs propriétés de séparation et se développent rapidement par rapport aux techniques séparatives classiques dans beaucoup de secteurs d'activité, notamment l'agroalimentaire, la biotechnologie, l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire, l'environnement, en particulier le traitement des eaux potables et des effluents industriels.

15 Ce transfert technologique vers les techniques séparatives à membrane est apparu de façon assez marquée dans les domaines de la microfiltration tangentielle (diamètre moyen des pores de la membrane compris entre 0,1 et 5  $\mu\text{m}$ ) et de l'ultrafiltration tangentielle (diamètre moyen des pores de la membrane compris entre 2 et 150 nm).

20 Dans les techniques de filtration tangentielle, le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane.

Les premières membranes utilisées ont été des membranes organiques qui, dans les domaines de la microfiltration et de l'ultrafiltration, sont remplacées de plus en plus par des membranes inorganiques ; celles-ci présentent en général une meilleure  
25 résistance mécanique et une meilleure stabilité chimique, biologique et thermique.

Il a été développé récemment des membranes de nanofiltration fonctionnant le plus souvent sous flux tangentiel (diamètre moyen des pores de la membrane compris entre 0,5 et 2 nm, en général de l'ordre de 1 nm), en particulier pour la séparation de composés organiques et d'ions multivalents contenus dans de l'eau ou des effluents.  
30 Mais ces membranes restent des membranes organiques ou mixtes organiques/inorganiques, dont la tenue mécanique et l'inertie chimique, biologique et thermique ne sont pas aussi satisfaisantes que celles que l'on souhaiterait et qui ne peuvent pas fonctionner de manière toujours efficace dans des conditions extrêmes d'utilisation (pH, température, pression, ...).

35 Parallèlement, il est connu de mettre en oeuvre dans le procédé de raffinage du sucre de canne une opération de purification du sucre, en général en deux étapes, afin de le décolorer et d'éliminer certaines impuretés organiques tels que des polysaccharides.

La coloration est principalement due à la décomposition du glucose et du fructose à des températures n'excédant pas de beaucoup 100 °C.

La première étape de purification (ou décoloration), qui réside le plus souvent dans une carbonatation ou une phosphatation, est souvent suivie d'une seconde étape  
5 de purification (ou décoloration) dans laquelle la liqueur de sucre passe, en général à une température de 80 à 90 °C (pour réduire sa viscosité), dans une ou plusieurs résines échangeuses d'ions. Les colorants et autres impuretés contenus dans la liqueur de sucre sont alors adsorbés sur la résine (on cherche souvent à ce que près de 90 % de ces colorants soient ainsi éliminés).

10 Au bout d'un certain temps, il s'avère nécessaire de régénérer la résine chargée. La désorption des colorants (et autres impuretés) est alors réalisée en utilisant une solution de chlorure de sodium basique (en général, pH de l'ordre de 12) ou saumure, à une température habituellement comprise entre 80 et 90 °C.

15 L'effluent salin issu de la régénération des résines échangeuses d'ions contient essentiellement du chlorure de sodium mais aussi des matières organiques (colorants et autres impuretés).

La Demanderesse a mis au point, dans le but notamment de valoriser cet effluent salin, une nouvelle membrane de filtration, en l'occurrence une membrane inorganique particulière de nanofiltration.

20 Cette membrane, qui répond aux exigences de résistance thermique et chimique qui découlent des conditions de mise en œuvre d'un procédé de raffinage du sucre de canne, permet une séparation efficace des matières organiques (colorants et autres impuretés) de l'effluent salin qui est ainsi régénéré et peut être ensuite utilisé de nouveau pour la désorption des colorants (et autres impuretés) adsorbés sur les  
25 résines.

L'emploi de cette membrane permet ainsi un recyclage efficace de l'effluent salin issu de la régénération des résines échangeuses d'ions et donc une réduction significative des quantités de chlorure de sodium et d'eau nécessaires à la fabrication des solutions de régénération des résines.

30 En plus de sa résistance thermique et chimique, la membrane selon l'invention présente une très bonne tenue mécanique, et donc une très longue durée de vie d'utilisation.

Ainsi, l'un des objets de l'invention réside dans une membrane inorganique de nanofiltration comportant :

35 - un support monolithe céramique multicanal composé d'un mélange d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  et présentant un diamètre moyen équivalent de pores  $D_s$  compris entre 1 et 20  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 5 et 15  $\mu\text{m}$ ,

- une couche séparatrice membranaire de microfiltration située à la surface des canaux et constituée de particules d'oxyde(s) métallique(s) frittées dont le diamètre moyen équivalent de pores  $D_o$  avant frittage est compris entre 0,1 et 3,0  $\mu\text{m}$  suivant un rapport  $D_s/D_o$  tel que  $0,3 < D_s/D_o < 200$ , de préférence  $1 < D_s/D_o < 150$ , ladite couche
- 5 membranaire de microfiltration présentant un diamètre moyen équivalent de pores  $D_m$  compris entre 0,05 et 1,5  $\mu\text{m}$ ,
- une couche séparatrice membranaire d'ultrafiltration située sur ladite couche membranaire de microfiltration et constituée de particules d'oxyde(s) métallique(s) frittées dont le diamètre moyen équivalent de pores  $D_u$  avant frittage est compris entre 2
- 10 et 100 nm suivant un rapport  $D_m/D_u$  tel que  $0,5 < D_m/D_u < 750$ ,
- une couche séparatrice membranaire de nanofiltration située sur ladite couche membranaire d'ultrafiltration et constituée de particules d'oxyde(s) métallique(s) frittées dont le diamètre moyen équivalent de pores  $D_n$  avant frittage est compris entre 0,5 et 1,5 nm,
- 15 ladite membrane inorganique de nanofiltration présentant un seuil de coupure compris entre 100 et 2000 daltons.

Le support monolithe présente avantageusement une porosité élevée, en général supérieure à 30 %, de préférence supérieure à 40 % (mesurée à l'aide d'un porosimètre à mercure).

- 20 Il consiste préférentiellement en une céramique de grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  enrobés au moins en partie par des grains de  $\text{TiO}_2$ , le rapport pondéral  $\text{TiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  étant compris entre 1 et 75 %, en particulier entre 20 et 50 %, par exemple entre 20 et 40 %.

- Les grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  présentent en général une granulométrie moyenne comprise entre 3 et 500  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et, de manière encore plus
- 25 préférée, entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ . Les grains de  $\text{TiO}_2$  présentent habituellement une granulométrie moyenne comprise entre 0,01 et 7  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ .

En général, l'alumine est essentiellement de type corindon (les grains pouvant avoir une forme tabulaire) et l'oxyde de titane est essentiellement de type rutile.

- Le support monolithe est de préférence préparé par le procédé décrit dans la
- 30 demande de brevet EP-A-0585152 (colonne 3, ligne 24 à colonne 4, ligne 11).

Le support monolithe est généralement qualifié de macroporeux.

Ce support peut présenter un diamètre compris entre 15 et 30 mm, par exemple égal à 20 mm, et une longueur comprise entre 800 et 1300 mm, par exemple de l'ordre de 860 mm.

- 35 Son nombre de canaux est généralement compris entre 5 et 52, en particulier égal à 7 ou 19. Leur diamètre peut notamment se situer entre 1,5 et 7 mm, notamment entre 2,5 et 4,5 mm.

Un support particulièrement avantageux consiste dans un support monolithe employé dans les membranes KERASEP™ commercialisées par la Demanderesse.

Les métaux des oxydes métalliques formant les différentes couches séparatrices membranaires peuvent être par exemple choisis parmi le béryllium, le magnésium, le calcium, l'aluminium, le titane, le strontium, l'yttrium, le lanthane, le zirconium, l'hafnium, le thorium, le fer, le manganèse, le silicium et leurs divers mélanges possibles.

Toutefois, l'(les) oxyde(s) métallique(s) de la couche membranaire de microfiltration est (sont) en général de l'alumine, de la zircone ou, de préférence, de l'oxyde de titane.

La couche membranaire de microfiltration est habituellement déposée sur le support par le procédé connu dénommé engobage ("slip casting") selon lequel on dépose en général une barbotine de l'oxyde métallique sur le support puis on effectue un frittage approprié. La couche membranaire frittée a de préférence une épaisseur comprise entre 5 et 50 µm.

La température de frittage doit être compatible avec la température de frittage maximum du support. Ainsi, lorsque le support est en corindon et rutil, on utilise de préférence une couche membranaire à base d'oxyde de titane dont la température de frittage est inférieure à 1275 °C.

De manière très préférée, la couche membranaire de microfiltration ne doit pas pénétrer de façon sensible à l'intérieur du support. L'interpénétration de cette couche membranaire est ainsi généralement inférieure à 2 µm, en particulier inférieure à 0,5 µm.

Pour cela, on peut, avant l'engobage, combler la porosité du support par un liant organique se décomposant au moment du frittage, comme par exemple une résine mélanine / formol ; on peut également obturer les orifices des pores du support au moyen de poudres très fines de produits éliminantes par combustion dans l'air, comme par exemple le noir de carbone.

L'(les) oxyde(s) métallique(s) de la couche membranaire d'ultrafiltration peut (peuvent) être en particulier de l'oxyde de titane ou, de préférence, de la zircone.

Les particules d'oxydes métalliques frittées sont ici généralement obtenues :

soit avec un oxyde et un procédé pour déposer la couche analogues à ceux employées pour la couche membranaire de microfiltration (seule la granulométrie change),

soit par traitement thermique de particules d'oxydes hydratées obtenues par un procédé de type sol-gel et déposées par la méthode d'engobage.

La porosité de la couche membranaire d'ultrafiltration doit être adaptée à recevoir la couche membranaire de nanofiltration : la couche membranaire d'ultrafiltration

présente ainsi un diamètre moyen de pores compris entre 2 et 100 nm, de préférence entre 2 et 50 nm.

De manière très préférée, la couche membranaire d'ultrafiltration ne doit pas pénétrer de façon sensible à l'intérieur de la couche membranaire de microfiltration.

5 Lorsque la couche membranaire d'ultrafiltration est de la zircone, ladite couche présente un seuil de coupure entre 10 et 300 kD ( $1\text{kD} = 10^3$  daltons), par exemple égal à 15 kD.

Il est à noter que l'ensemble support monolithe + couche membranaire de microfiltration + couche membranaire d'ultrafiltration forme une membrane  
10 d'ultrafiltration telle qu'illustrée dans la demande de brevet EP-A-0585152.

L'oxyde métallique de la couche membranaire d'ultrafiltration est, de préférence, de la zircone.

La couche membranaire de nanofiltration est avantageusement obtenue par un procédé de type sol-gel, comprenant, de préférence, une hydrolyse en milieu alcoolique,  
15 par exemple dans le propanol.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, la couche membranaire de nanofiltration est une couche de zircone obtenue par un procédé de type sol-gel comprenant :

- la formation d'un sol par hydrolyse en milieu alcoolique, par exemple dans le propanol,  
20 d'un précurseur d'alcoxyde de zirconium, de préférence en présence d'un ligand complexant qui permet de contrôler l'hydrolyse, conformément à ce qui est décrit dans la demande de brevet EP-A-0627960 ; on peut, par exemple, former un tel sol en hydrolysant du propoxyde de zirconium ( $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) dans le propanol en présence du ligand complexant acétylacétone ;
- 25 - le dépôt du sol sur la couche membranaire d'ultrafiltration ; ce dépôt est de préférence obtenu en mettant en contact par remplissage des canaux la couche membranaire d'ultrafiltration (donc la membrane d'ultrafiltration) et le sol précédemment préparé, auquel on aura préalablement ajouté un liant organique, par exemple de l'alcool polyvinylique, afin d'ajuster la viscosité ;
- 30 - la transformation du sol en gel par séchage ;
- enfin, un traitement thermique, qui permet la transformation de la couche de gel en couche d'oxyde métallique (zircone).

De préférence, on choisit des conditions opératoires de préparation du sol (teneur en alcoxyde, teneur en ligand complexant) et/ou des conditions de séchage et de  
35 traitement thermique (température) de manière à obtenir une membrane dite microporeuse (diamètre moyen de pores en général de l'ordre de 1 nm) ; la température de séchage peut ainsi être comprise entre 40 et 100 °C ; la température de traitement thermique est en particulier comprise entre 350 et 600 °C.

L'emploi d'un procédé de type sol-gel, tel que décrit précédemment, conditionne au moins en partie les caractéristiques de la membrane finale, notamment sa sélectivité et sa perméabilité hydraulique.

5 A titre indicatif, la membrane selon l'invention possède un flux de perméat à l'eau pouvant atteindre au moins 100 l/h.m<sup>2</sup> à une pression transmembranaire de 5 bars, avec un taux de rétention du saccharose pouvant être compris entre 35 et 60 % et un taux de rétention de la vitamine B12 entre 60 et 85 % ; l'épaisseur de la couche membranaire de nanofiltration est comprise de préférence entre 0,05 et 1 µm.

10 De plus, la membrane selon l'invention présente en particulier une stabilité thermique et chimique élevée (stable jusqu'à au moins 250 °C et stable à pH compris entre 0 et 14).

Comme souligné précédemment, la membrane inorganique selon l'invention trouve une application particulièrement intéressante dans l'industrie du sucre de canne.

15 Elle peut ainsi être efficacement utilisée dans un procédé de raffinage du sucre de canne, en particulier dans le traitement des effluents salins issus de la régénération des résines échangeuses d'ions employées dans le raffinage du sucre de canne.

20 Une nanofiltration à l'aide de cette membrane pourrait en outre remplacer, dans le procédé de raffinage du sucre de canne, l'une ou/et l'autre étape de décoloration de la liqueur de sucre ; en effet, le degré de décoloration généralement requis (environ 90 %) peut être atteint, voire même dépassé, par l'emploi de cette membrane.

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### EXEMPLE

25 On met en œuvre, pour le traitement d'un effluent salin issu de la régénération des résines échangeuses d'ions employées dans un procédé de raffinage du sucre de canne, un module (d'environ 1 m<sup>2</sup>) de 9 membranes inorganiques de nanofiltration selon l'invention ; la couche membranaire de nanofiltration de chacune de ces 9 membranes est une couche de zircone obtenue par un procédé de type sol-gel conforme au mode  
30 de réalisation préférée de l'invention tel que décrit précédemment (température de séchage : 80 °C ; température de traitement thermique : 400 °C), déposée sur une membrane d'ultrafiltration KERASEP™ ayant un seuil de coupure de 15 kD, le support (monolithe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>, de rapport pondéral TiO<sub>2</sub> / (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) égal à 25 %) ayant un diamètre de 20 mm et une longueur de 856 mm et comportant 19 canaux ; dans  
35 chacune des 9 membranes, la couche membranaire de microfiltration est formée d'oxyde de titane et la couche membranaire d'ultrafiltration de zircone.



Pour chacune des 9 membranes, les diamètres moyens équivalents de pores sont :  $D_s$  : 6  $\mu\text{m}$  ;  $D_o$  : 0,2  $\mu\text{m}$  ;  $D_m$  : 0,1  $\mu\text{m}$  ;  $D_u$  : 7 nm ;  $D_n$  : 1 nm. Le seuil de coupure de chacune d'entre elles est de 1000 daltons.

5 Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Boucle fermée pour l'optimisation
- Température de 70 °C
- Pression de 10 à 15 bars
- Vitesse de circulation de 2 à 5 m/s
- 10 - Facteur de concentration volumique (FCV) de 5 à 8
- Flux perméat stable après 8 heures.

On obtient les résultats ci-après :

- |    |                           |                            |
|----|---------------------------|----------------------------|
|    | - NaCl récupéré           | 97 %                       |
| 15 | - Rétention couleur       | 90 %                       |
|    | - Débit                   | 80-140 l/m <sup>2</sup> /h |
|    | - Volume récupéré         | > 85 %                     |
|    | - Rétention des impuretés | > 90 %                     |

## REVENDICATIONS

- 1- Membrane inorganique de nanofiltration comportant :
- 5    - un support monolithe céramique multicanal composé d'un mélange d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  et présentant un diamètre moyen équivalent de pores  $D_s$  compris entre 1 et 20  $\mu\text{m}$ ,  
  - une couche séparatrice membranaire de microfiltration située à la surface des canaux et constituée de particules d'oxyde(s) métallique(s) frittées dont le diamètre moyen équivalent de pores  $D_o$  avant frittage est compris entre 0,1 et 3,0  $\mu\text{m}$  suivant un rapport
- 10     $D_s/D_o$  tel que  $0,3 < D_s/D_o < 200$ , ladite couche membranaire de microfiltration présentant un diamètre moyen équivalent de pores  $D_m$  compris entre 0,05 et 1,5  $\mu\text{m}$ ,  
  - une couche séparatrice membranaire d'ultrafiltration située sur ladite couche membranaire de microfiltration et constituée de particules d'oxyde(s) métallique(s) frittées dont le diamètre moyen équivalent de pores  $D_u$  avant frittage est compris entre 2
- 15    et 100 nm suivant un rapport  $D_m/D_u$  tel que  $0,5 < D_m/D_u < 750$ ,  
  - une couche séparatrice membranaire de nanofiltration située sur ladite couche membranaire d'ultrafiltration et constituée de particules d'oxyde(s) métallique(s) frittées dont le diamètre moyen équivalent de pores  $D_n$  avant frittage est compris entre 0,5 et 1,5 nm,
- 20    ladite membrane inorganique de nanofiltration présentant un seuil de coupure compris entre 100 et 2000 daltons.
- 2- Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit support monolithe présente une porosité supérieure à 30 %.
- 25    3- Membrane selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ledit support monolithe est une céramique de grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  enrobés au moins en partie par des grains de  $\text{TiO}_2$ , le rapport pondéral  $\text{TiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  étant compris entre 1 et 75 %.
- 30    4- Membrane selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le (les) oxyde(s) métallique(s) de la couche membranaire de microfiltration est (sont) de l'alumine, de la zircone ou, de préférence, de l'oxyde de titane.
- 35    5- Membrane selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le (les) oxyde(s) métallique(s) de la couche membranaire d'ultrafiltration est (sont) de l'oxyde de titane ou, de préférence, de la zircone.

- 6- Membrane selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'oxyde métallique de la couche membranaire d'ultrafiltration est de la zircone, ladite couche présentant un seuil de coupure compris entre 10 et 300 kD, par exemple égal à 15 kD.
- 5 7- Membrane selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la couche membranaire de nanofiltration est de la zircone.
- 8- Membrane selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la couche membranaire de nanofiltration est obtenue par un procédé de type sol-gel, de  
10 préférence comprenant une hydrolyse en milieu alcoolique.
- 9- Membrane selon la revendication 8, caractérisée en ce que la couche membranaire de nanofiltration est une couche de zircone obtenue par un procédé de type sol-gel comprenant :
- 15 - la formation d'un sol par hydrolyse en milieu alcoolique d'un précurseur d'alcoxyde de zirconium, de préférence en présence d'un ligand complexant ;  
- le dépôt du sol sur la couche membranaire d'ultrafiltration, de préférence en mettant en contact par remplissage des canaux la couche membranaire d'ultrafiltration et le sol précédemment préparé, auquel on a préalablement ajouté un liant organique ;  
20 - la transformation du sol en gel par séchage ;  
- enfin, un traitement thermique.
- 10- Utilisation de la membrane selon l'une des revendications 1 à 9 dans un procédé de raffinage du sucre de canne.
- 25 11- Utilisation de la membrane selon l'une des revendications 1 à 9 pour le traitement des effluents salins issus de la régénération des résines échangeuses d'ions employées dans le raffinage du sucre de canne.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/FR 97/01861

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D71/02 C04B38/00 C04B41/50 B01D69/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 585 152 A (TECH-SEP) 2 March 1994 cited in the application see column 4, line 38-47; claims 1-7 ---	1-5
A	EP 0 263 468 A (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 13 April 1988 see claims ---	5-9
A	EP 0 426 546 A (TOTO LTD.) 8 May 1991 see claims 1,4 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 325 (M-1148), 19 August 1991 & JP 03 124435 A (NIPPON CEMENT CO LTD), 28 May 1991, see abstract --- -/-	5-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1998

Date of mailing of the international search report

03.02.98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordero Alvarez, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern    nal Application No  
PCT/FR 97/01861

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 76 (C-0914), 25 February 1992 & JP 03 267129 A (NGK INSULATORS LTD), 28 November 1991, see abstract  ---	1
A	A.JULBE ET AL: "the sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 77, no. 2/3, 4 March 1993, AMSTERDAM,NL, page 137-153 XP000387932 see page 143, column 2 - page 144  ---	5-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 289 (C-0956), 26 June 1992 & JP 04 077303 A (TOSHIBA CERAMICS CO LTD), 11 March 1992, see abstract  -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/01861

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 585152 A	02-03-94	FR 2693921 A	28-01-94
		AT 161203 T	15-01-98
		CA 2101211 A	25-01-94
		JP 2670967 B	29-10-97
		JP 6172057 A	21-06-94
		US 5415775 A	16-05-95
-----			
EP 263468 A	13-04-88	FR 2604920 A	15-04-88
		CA 1322134 A	14-09-93
		DK 529587 A	11-04-88
		JP 2637744 B	06-08-97
		JP 63104607 A	10-05-88
		US 4946592 A	07-08-90
US 5059366 A	22-10-91		
-----			
EP 426546 A	08-05-91	JP 3143535 A	19-06-91
		CA 2028692 A,C	27-04-91
		DE 69009934 D	21-07-94
		DE 69009934 T	22-09-94
		US 5110470 A	05-05-92
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 97/01861

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B01D71/02 C04B38/00 C04B41/50 B01D69/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 585 152 A (TECH-SEP) 2 mars 1994 cité dans la demande voir colonne 4, ligne 38-47; revendications 1-7 ---	1-5
A	EP 0 263 468 A (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 13 avril 1988 voir revendications ---	5-9
A	EP 0 426 546 A (TOTO LTD.) 8 mai 1991 voir revendications 1,4 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 325 (M-1148), 19 août 1991 & JP 03 124435 A (NIPPON CEMENT CO LTD), 28 mai 1991, voir abrégé --- -/-	5-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 janvier 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03.02.98

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cordero Alvarez, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No  
PCT/FR 97/01861

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 76 (C-0914), 25 février 1992 & JP 03 267129 A (NGK INSULATORS LTD), 28 novembre 1991, voir abrégé	1
A	--- A.JULBE ET AL: "the sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 77, no. 2/3, 4 mars 1993, AMSTERDAM,NL, page 137-153 XP000387932 voir page 143, colonne 2 - page 144	5-9
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 289 (C-0956), 26 juin 1992 & JP 04 077303 A (TOSHIBA CERAMICS CO LTD), 11 mars 1992, voir abrégé -----	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 97/01861

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 585152 A	02-03-94	FR 2693921 A	28-01-94
		AT 161203 T	15-01-98
		CA 2101211 A	25-01-94
		JP 2670967 B	29-10-97
		JP 6172057 A	21-06-94
		US 5415775 A	16-05-95
-----			
EP 263468 A	13-04-88	FR 2604920 A	15-04-88
		CA 1322134 A	14-09-93
		DK 529587 A	11-04-88
		JP 2637744 B	06-08-97
		JP 63104607 A	10-05-88
		US 4946592 A	07-08-90
-----			
EP 426546 A	08-05-91	JP 3143535 A	19-06-91
		CA 2028692 A,C	27-04-91
		DE 69009934 D	21-07-94
		DE 69009934 T	22-09-94
		US 5110470 A	05-05-92
-----			

